

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-349320

(43)Date of publication of application : 21.12.1999

(51)Int.Cl.

C01B 31/12

(21)Application number : 10-155800

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICAL CORP

(22)Date of filing : 04.06.1998

(72)Inventor : YOSHINO YOSHIO
MATSUMOTO MITSUFUMI
OISHI KIMIHISA
YOSHIDA AKIHIDE

(54) PRODUCTION OF ACTIVATED CARBON

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing activated carbon by kneading a carbonaceous raw material with a chemical activating agent so that the decrease in the weight of the kneaded product becomes a controlled value, when the kneaded product is held in specific conditions, molding the kneaded product and subsequently baking the molded product, capable of increasing the density of the activated carbon granules and capable of efficiently and homogeneously adding the activating agent to the product to impart an excellent strength and an excellent adsorption performance to the product.

SOLUTION: The carbonaceous raw material used as a raw material for the activated carbon includes cellulosic raw materials, such as wood, wood chips and coconut husks, and starchy materials, such as *Setaria italica*, *Panicum crus-galli*, corns and *Panicum miliaceum*. The chemical activating agent is preferably zinc chloride, calcium chloride, sodium hydroxide or phosphoric acid. The chemical activating agent and the carbonaceous raw material are kneaded until the decrease in the weight of the kneaded product becomes 1-20%, when the kneaded product is held at 150° C for 1 hr in air. The activated carbon is preferably prepared by kneading the activating agent with the carbonaceous raw material at the ordinary temperature to 200° C, preferably 100-180° C, to impregnate the activating agent into the carbonaceous raw material, granulating the kneaded product, and subsequently baking the granules.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

23.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-349320

(43) 公開日 平成11年(1999)12月21日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 1 B 31/12

C 0 1 B 31/12

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-155800

(22) 出願日 平成10年(1998) 6 月 4 日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 吉野 良雄

北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱
化学株式会社黒崎事業所内

(72) 発明者 松本 充史

北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱
化学株式会社黒崎事業所内

(72) 発明者 大石 公寿

北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱
化学株式会社黒崎事業所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性炭の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 磷酸等を用いた薬品賦活法による粒状活性炭の製法において、使用に耐える強度と吸着性能を保持した製品を工業的に有利に得る。

【解決手段】 薬品賦活剤と炭素質原料との混練物であって150℃の空気雰囲気中に1時間保持した際の重量減少が1%以上20%以下であるものを、成型、焼成することを特徴とする活性炭の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】薬品賦活剤と炭素質原料との混練物であって 150℃の空気雰囲気中に 1 時間保持した際の重量減少が 1 %以上 2 0 %以下であるものを、成型、焼成することを特徴とする活性炭の製造方法。

【請求項 2】薬品賦活剤と炭素質原料との混練物が、薬品賦活剤と炭素質原料とを混合し 1 0 0 ~ 1 8 0 °C で加熱しながら混練することにより得られるものである請求項 1 記載の活性炭の製造方法。

【請求項 3】薬品賦活剤が燐酸であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の活性炭の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は薬品賦活法による活性炭の製造に関するものであり、詳しくは、成形活性炭を製造する際の薬品賦活剤と炭素質原料との混合状態を調整して、得られる活性炭の強度を改善することを特徴とする薬品賦活活性炭の製造方法に関するものである。

【0002】活性炭は自動車に搭載されるガソリン蒸気捕集装置（キャニスター）、防毒マスク、工場、研究施設等の脱臭設備等に用いられ、気相中の各種汚染物質を吸着除去したり、廃液中の有機物を吸着除去する等、様々な用途に用いられている。活性炭の製造方法として、従来より、燐酸又は塩化亜鉛等を用いた薬品賦活法による活性炭の製造方法が知られている（特開平 3 - 1 4 6 4 1 2 号公報、特開平 5 - 1 6 3 0 2 0 号公報、特開平 7 - 1 3 6 0 1 0 号公報）。すなわち、通常原料となる椰子柄又は木材等の木質原料を燐酸または塩化亜鉛水溶液といった炭素賦活機能を有する薬品と混合し、これを常温～200℃の温度で十分に含浸混練処理した後、必要に応じてバインダーを加えて得られる混練物を押し出し造粒成形等によって粒径 0. 3 5 ~ 5. 0 mm の造粒物に成型し、次いで、この造粒物を 5 0 0 ~ 7 0 0 °C の温度で焼成することにより、薬品によって賦活された活性炭を製造することが出来る。

【0003】

【本発明が解決しようとする課題】このような従来の製造方法においては、賦活前の造粒成型物の性状が最終製品の強度に対して大きな影響を及ぼし、製品歩留まりに対しても影響する。従来より成型物中の被賦活物の充填状態を密にするために種々の改良が試みられているが、いまだ充分な方法は見いだされていない。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は上記実情に鑑み、塩化亜鉛、燐酸等の賦活活性を持つ薬品を用いた薬品賦活法による活性炭の製造において、粒状の活性炭を得るために被賦活材を賦活剤と如何に効率よく均一に充填し、最終製品に充分な強度を持たせ、製品を工業的有利に得るかに係る課題を解決する方法を、提供することを目的とするものである。

【0005】本発明者等は上記目的を達成するために鋭意検討を行った結果、賦活剤と被賦活材との混練物中の特定成分含有量が、混練物の成型時の充填密度に影響を与えること、この特定成分は 1 5 0 °C 保持時の揮発分の量と相関があり従ってこの 1 5 0 °C 保持時の揮発分の量をコントロールすることで効率的に活性炭の粒子密度を上げ、結果的に薬品賦活法による製品強度の高い活性炭の製造が可能となることを見いだした。

【0006】すなわち、本発明は、薬品賦活剤と炭素質原料との混練物であって 1 5 0 °C の空気雰囲気中に 1 時間保持した際の重量減少が 1 %以上 2 0 %以下であるものを、成型、焼成することを特徴とする活性炭の製造方法に有る。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明は、薬品賦活法による活性炭の製造に関するものである。まず、本発明で活性炭の原料として用いる物質としては、薬品賦活しうる炭素質原料であれば、いずれも使用することができる。このような物質としては種々の炭素質原料が知られており、例えば、木質系原料として木材、木屑、椰子殻等のセルロース質や、粟、稗、トウモロコシ、キビ等の澱粉質が挙げられる。その他、泥炭、褐炭のような鉱物系原料も知られている。これらのうち、木質系原料、就中、セルロース質原料が、得られる活性炭の物性が極めて優れているため好ましい。これらの原料の大きさは特に限定されないが、好ましくは粒度が 5 mm 程度以下のものが、賦活剤と混合しやすいため賦活をうけやすく、成型もしやすいので好ましい。

【0008】次に、本発明で用いられる薬品賦活剤としては、炭素質に対して賦活活性を有する薬品であれば特に限定されず、いわゆる薬品賦活法において使用されるものはいずれも用いることができる。水溶性の賦活剤、例えば、塩化亜鉛、塩化カルシウム、苛性ソーダまたは燐酸が好適であり、これらのうち塩化亜鉛又は燐酸が、得られる活性炭の物性が極めて優れるために望ましい。その他、硫化カリウム、硫酸、各種アルカリ等脱水、酸化、浸食性を有する薬品として知られたものを用いることができる。

【0009】これら薬品賦活剤の濃度、使用量は、用いる薬品の種類、原料の量等に応じて適宜選択することができる。例えば燐酸の場合はオルト燐酸基準で 4 0 ~ 8 5 重量%、好ましくは 5 0 ~ 7 5 重量%、炭素質原料との混合割合は乾燥固形物重量比で〔燐酸〕／〔炭素質原料〕= 2 / 1 ~ 1 / 1 程度が好適である。上記の炭素質原料と薬品賦活剤とを混練する。この混練工程は、通常、これらを機械的な混合・混練能力を持つ装置、例えばニーダーに仕込み、混練し、薬品賦活剤を被賦活材である炭素質原料に含浸させる。

【0010】ここで本発明においては、これら薬品賦活剤と炭素質原料との混練物が、空気中に 1 5 0 °C で 1 時

間保持した際の重量減少が1~20%となるまで混練することを特徴とする。混練物がこのような状態となる方法であれば、混練方法は特に限定されないが、混練の態様として、例えば常温~200℃、好ましくは、100~180℃で、薬品賦活剤と炭素質原料とを混練する(初期混練)。尚、その後にグリセリン等の多価アルコールを添加して混練する場合は、添加後の混練(終期混練)として常温~200℃、好ましくは、100~180℃で、30分間以内、好ましくは15分以内混練を行う。かかる混練により、薬品賦活剤が炭素質原料に含浸される。

【0011】混練工程は、常圧で行うこともできるが、減圧して揮発分を速やかに除去することもできる。こうして得られた混練物は、通常パサパサの粉体であるが、この混練物として本発明では、空气中150℃での1時間保持した場合の重量減少が1%以上20%以下、望ましくは1%以上10%以下であるものとする。

【0012】なお、炭素質原料と薬品賦活剤の他、必要に応じてバインダー等を加えることもできる。バインダーとしてはリグニンスルホン酸ナトリウム、樹脂等の有機系バインダー、ベントナイト、ピッチ等の無機系バインダーが知られている。次に上記の混練物を、造粒成型する。成型に用いる装置は特に限定されず、通常押し出し成型機、或いはプレス成型機が一般的である。例えば特開平7-138010号公報に記述されるように、90℃~180℃に加温しながら成型する方法、或いは混練物を常温まで冷却した後常温で成型する方法等が用いられる。本発明では特に加熱する必要もないので、常温で行えば充分である。得られる造粒物の形状は、押し出し成型では0.5~10mmφ程度のペレット状粒、プレス成型では成型後、破碎して0.5~10mmφ程度の破碎状粒となる。

【0013】造粒成型して得られた造粒物を、焼成に先立ち予め転動操作に処することも好適である。転動操作により、最終的に得られる活性炭の耐磨耗性が更に優れたものとなる。転動操作は例えばトロンメル、或いは同種の転動を行える装置で、常温~100℃、2時間以内に行えば充分である。上記の造粒物を焼成して、活性炭とする。焼成方法は特に限定されず、公知の方法を採用することができる。一般には最高温度500~700℃まで昇温加熱することにより行われる。トンネル炉、ロータリーキルン等、ガス雰囲気をコントロールでき、加熱処理を行える設備を用いることができる。また例えば特開平6-127912号公報に記載の二段加熱により活性炭の吸着能を向上する方法を採ることもできる。

【0014】焼成後、常法により焼成物を温水で懸濁洗浄することにより賦活に使用した薬品を除去してから乾燥する。懸濁洗浄は、常温~100℃で、焼成物を水と懸濁させ、5分~12時間、好ましくは20~40分間放置したのち濾過分離する。この操作を、濾過液から賦

活剤が検知できなくなるまで繰り返す。また乾燥は、500℃以下、好ましくは100~150℃で行うのが一般的である。

【0015】以上説明した本発明の薬品賦活法による活性炭の製造では、例えば燐酸、塩化亜鉛等と被賦活材である炭素質原料との混練物において、空气中に150℃で1時間保持した際の重量減少で表される150℃で揮発する成分が最適なものとなっており、このため製品である活性炭の強度と容積当たりの吸着性能に対して良い効果を示すと考えられる。150℃で揮発する成分の量が20重量%よりも多い場合には、より高温での賦活課程でこれらの成分が飛び、気孔を生じ、賦活反応に対して寄与せず、粒子内での被賦活材の結合を阻害する為、製品の強度が低下し、嵩密度も低下するため容積当たりの吸着性能が低下すると考えられる。従って、この150℃で揮発する成分を抑えていることが製品の強度を上げ、容積当たりの吸着性能を向上させる事に効果を及ぼすと考えられる。他方、150℃で揮発成分の量が1重量%よりも少ない場合には混練物を成形し難くなり、顆粒状の製品を得ることが困難になる。特開平6-56416号公報に記述されるような従来の製造方法では、この150℃での揮発成分の含有量を製造時に管理せず、成り行きとしていた為、製品の強度が低くなり、低充填密度で商品価値の低い製品しか得られなかった。また、特開平7-138010号公報に記述されるような従来の製造方法では、加熱前の乾燥固形物重量に対する加熱処理後の混練物の重量を規定して成型を行っているが、連続生産を考えた場合、連続的に混練物が流れているため、混練物の重量を測定することは困難である。しかしながら、本発明によれば混練物の揮発分でコントロールすることができ、混練物をサンプリングして分析することにより判定できるため、生産効率面でも非常に優れている。

【0016】このように、本発明においては、薬品賦活剤と被賦活材である炭素質原料とを混練する過程で加熱処理又は減圧処理等の処理により、150℃保持時の重量減少を1%以上20%以下、望ましくは1%以上10%以下に調整して成形、焼成することにより、強度の高い活性炭を得ることが出来る。

【0017】

【実施例】次に、本発明を実施例により更に詳細に説明する。尚、強度及びn-Butane吸着性能は下記の測定方法により求めた。

(強度) 13mm直径の鋼球20個が入ったステンレス製ポット(内容積150ml)に試料(活性炭)1.00gを入れ、120rpmで15分間回転させる。次いで試料を60メッシュの篩で篩い分けして篩上の重量を測定し、供試試料に対する篩上試料の重量百分率を強度とする。

(n-Butane吸着性能)

(1) 試料を 150℃、3 時間乾燥し、デシケータ中で放冷する。

(2) 内径 15.4 mm のガラスカラムの空重量を測定する。(D g)

(3) このカラムに、層高 5.4 cm で試料を充填する。

(4) カラムを密栓して重量を測定する。(E g)

(5) 25℃の恒温水槽にセットし、n-Butane (純度 99.9%以上) を 105.4 ml/分の流速で 15 分間上向流で通気させる。

(6) カラムを取り外し秤量する。(F g)

(7) 吸着後のカラムを再度装置にセットし、下降流で 25℃の乾燥空気を 100 ml/分の流速で 20 分間通気する。

(8) カラムを取り外し秤量する。(G g)

(9) 以上の測定データより、飽和有効吸着量を計算する。

【0018】 n-Butane 飽和有効吸着量 [g/dl 活性炭] = $100 \times (F - G) \div (E - D) \div (\text{活性炭の嵩密度})$

(実施例 1) 粒径 2.0 mm 以下の木屑乾燥品 1.0 kg と 85 重量%濃度の燐酸水溶液 2.0 kg とを、バッチ式ニーダーを使用して、140℃で 120 分間、混練した。次に、バインダーとしてリグニンスルホン酸ナトリウム水溶液 150 g を加えて、15 分間ニーダーで混練した。混練物の空气中 150℃保持時の重量減少 (%) を表 1 に示す。この混練物を直径 2.5 mm のダイスを

有するディスクペレッターで、押し出し造粒し、長さ 3 ~ 5 mm 程度のペレットを得た。このペレットを下ロンメルにて、1 時間転動を行った。転動後、ペレットを外熱式のロータリーキルンで、窒素と空気との混合ガスを通気して焼成するにあたり、先ず、酸素濃度 0% で、100℃から 250℃まで 12℃/分で昇温した。さらにその後、酸素濃度を 21% とし、250℃から 350℃を 2 時間かけて昇温し、この後、酸素濃度を 4% にして、350℃から 550℃まで、12℃/分で昇温した。550℃に達した後、直ちに冷却した。この焼成品を定法に従って、湯洗浄し、燐酸を除去したのち、乾燥した。

【0019】 得られた最終製品である活性炭の強度と n-Butane 吸着性能を測定し、表 1 に示す結果を得た。

(実施例 2 ~ 4) 混練処理時の温度と処理時間が異なり、成型造粒前の 150℃で 1 時間放置したときの重量減少量が異なる以外は、実施例 1 と同一条件で製造したものについて、強度と n-Butane 吸着性能の測定を実施し、表 1 に示す結果を得た。

(比較例 1 ~ 4) 混練処理時の温度と処理時間が異なり、成型造粒前の 150℃で 1 時間放置したときの重量減少量が異なる以外は、実施例 1 と同一条件で製造したものについて、強度と n-Butane 吸着性能の測定を実施し、表 1 に示す結果を得た。

【0020】

【表 1】

[表 - 1]

混練処理条件			150℃放	強度	n-Butane
			置時の重量		有効吸着量
保持温度	時間	減少(%)	(%)	(g/dl)	
実施例 1	140℃	120分	6.4	57	11.9
実施例 2	140℃	130分	4.6	60	12.5
実施例 3	100℃	350分	2.4	50	12.0
実施例 4	150℃	120分	1.2	48	12.2
比較例 1	25℃	30分	40.0	14	9.8
比較例 2	25℃	1440分	36.8	9	10.3
比較例 3	140℃	60分	21.5	34	8.5
比較例 4	160℃	30分	20.4	12	9.5

【0021】

【発明の効果】本発明によれば、燐酸等を用いた薬品賦活法による粒状活性炭の製法において、使用に耐える強

度と吸着性能を保持した製品を工業的に有利に得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 吉田 彰秀

北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱

化学株式会社黒崎事業所内